

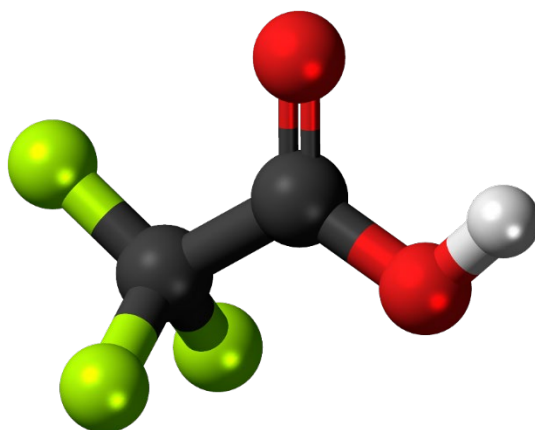
## Köldmediespalten, KYLA och Värmepumpar

### Potentiella faror med "TriFluorättiksyra" (TFA) och andra sönderdelningsprodukter av syntetiska köldmedier

För något år sedan skrev vi i den här spalten om Trifluorättiksyra, TFA. Eftersom det gått en tid tänkte vi uppdatera er läsare om resultaten från nya rapporter som kommit sedan sist rörande kopplingen mellan TFA i miljön och utsläppen av köldmedier. Vi fick också tillfälle att ge en presentation på samma tema vid SKVP-dagen nyligen och den som vill höra föredraget därifrån kan hämta det på SKPVs hemsida.

#### Vad är TFA?

Trifluorättiksyra, är en karboxylsyra med kemisk formel  $CF_3C(O)OH$  (figur 1). Till strukturen liknar den vanlig ättiksyra med den skillnaden att tre väteatomer har bytts mot fluoratomer så att det bildas en  $CF_3$ -grupp i ena änden av molekylen. Den betecknas som en stark syra, har hög dielektricitetskonstant, god blandbarhet med vatten samt låg kokpunkt. På grund av dess egenskaper används den ofta i organisk syntes som lösningsmedel, katalysatorer och reaktant. Många kemiska omvandlingar, oxidation/reduktion osv kan göras med hjälp av TFA[1] [2].



Figur 1 - Molekylen av trifluorättiksyra,  $CF_3C(O)OH$  (färgkoder: kol, C: svart, väte, H: grå, syre, O: rött, fluor, F: grön)

#### Varifrån kommer TFA

Det är väl känt att TFA finns i havsvatten. Koncentrationen är lika på olika djup i haven och av detta kan man dra slutsatsen att TFA i havet inte kommer från mänskliga utsläpp: Vattnet på flera tusen meters djup antas inte haft utbyte med ytvattnet på mycket lång tid. Det finns vissa indikationer att koncentrationerna i haven är högre nära varma källor och i områden med vulkanisk aktivitet [5]. Teorin är därför att TFA i havet är ett resultat av kemiska reaktioner i sådana områden. På motsvarande sätt kan man mäta TFA-halten i borrhälor från inlandsisen på Grönland. Där finns inget TFA förutom i de översta lagren, vilket klart visar att TFA inte funnits i atmosfären tidigare utan helt och hållet är resultat av mänskliga utsläpp. Det finns inte heller några tecken på att TFA skulle ha funnits i marken eller i sjöar och vattendrag i förindustriell tid.

Kvantiteten av utsläppen av TFA från industriellt bruk är dåligt känd eftersom det inte finns några krav på att rapportera användningen. TFA bildas också vid nedbrytning av ett antal halogenerade kolväten, däribland HFC-134a, HFC-245fa, HFO-1234ze(E) och HFO-1234yf [3]. För att TFA ska kunna bildas krävs att köldmediemolekylen har en CF<sub>3</sub>-grupp, vilket de nämnda molekylerna har. Det har dock visat sig att detta inte är ett tillräckligt villkor. Hur mycket TFA som bildas beror på hur sönderdelningen sker i naturen. Som framgår av Tabell 1 så bildas en molekyl TFA vid sönderdelning av en molekyl HFO1234yf, men mindre än 10% av HFO1234ze omvandlas till TFA. Av tabellen framgår också att både HFO och HFC ger upphov till TFA. Det som oroar mest är en kraftigt ökad användning av HFO1234yf inom mobil AC, eftersom vi vet att läckagen där är relativt höga och detta köldmedium alltså ger hög andel TFA vid sönderdelning. Eftersom HFOer generellt har mycket kortare livstid i atmosfären än HFC så kommer också den lokala belastningen av TFA att bli högre runt befolkningscentra.

Tabell 1: Tabellen visar hur stor andel av de olika köldmediemolekylerna som omvandlas till TFA vid sönderdelning [8].

Compound	TFA molar yield (%)
<b>HFOs</b>	
trans-HFO-1234ze*	<10% (as cited by WMO, 2010) (Note: Wallington et al, 2014 states TFA not formed)
HFO-1234yf*	100% (as cited by WMO, 2010; Solomon et al, 2016 and references therein)
<b>HFCs</b>	
HFC-134a	21% (as cited by Luecken et al, 2010)
HFC-227ea	100% (as cited by WMO, 2010)
HFC-245fa	<10% (as cited by WMO, 2010)
HFC-365mfc	<10% (as cited by WMO, 2010)
HFC-236fa	<10% (as cited by WMO, 2010)

### Miljörisker med TFA

Den atmosfäriska nedbrytningen av HFO- och HFC-molekyler, börjar med att köldmediet reagerar med OH-radikaler klor-radikaler eller ozon. Den TFA som bildas löses i vattendroppar och faller till marken med regnet, varefter det följer med bäckar och floder till havet. Speciellt stor risk för ansamling av TFA finns i sjöar utan utlopp som till exempel Stora Saltsjön i USA eller Döda havet. Sådana miljöer har sannolikt inte varit utsatta för TFA tidigare och de organismer som lever där kan därför tänkas vara känsligare än de i haven. TFA är en stark syra som är mycket resistent mot mikrobiell nedbrytning. Även om biologisk nedbrytning av TFA har observerats under speciella förhållanden, anses relevansen av dessa resultat vad gäller nedbrytning i naturen vara tveksam [4]. Det finns risk att TFA ackumuleras i marken, i växter samt i akvatiska ekosystem över tid och på längre sikt kan de möjligen påverka växter,

djur och ekosystem negativt [6]. Undersökningar har dock visat att toxicitetsgraden i många fall är mycket låg för alger, växter, fiskar, djur och även människor [4].

Mycket osäkerhet kvarstår i vår förståelse av inverkan av TFA på miljön trots att många vetenskapliga artiklar publicerats inom området. Sammanställningar av forskningsläget har gjorts av Norska miljöskyddsmyndigheter [8] samt av FNs Miljöprogram [9], [10]. Alla rapporterna kommer till liknande slutsatser: Enligt vad som är känt idag utgör TFA inte någon direkt risk för miljön eller människors hälsa på 50 års sikt. Samtidigt påpekas att det finns risk för ansamling av TFA i mark och sjöar över tid eftersom sönderdelningen i naturen tar mycket lång tid.

I den norska rapporten [8] konstateras att en utfasning av HFO/TFA skulle bidra till att minska risken för skadliga effekter på miljö och hälsa. Där identifieras också ett antal kunskapsgap som behöver utredas ytterligare. Man påpekar att det är okänt hur mycket TFA som används industriellt och om det finns andra källor än köldmedier som kan ge TFA i naturen. Mer forskning behövs också om de kemiska processer i naturen där TFA ingår.

Hälsorisker vid exponering genom inandning av luft kontaminerad av R-1234yf kan betraktas som försumbara [7]. Eftersom TFA är vattenlösligt lämnar det kroppen med urinen och enligt rapporterna finns ingen risk för koncentration av TFA i näringskedjan i naturen.

#### Andra tänkbara risker med HFC/HFO-köldmedier

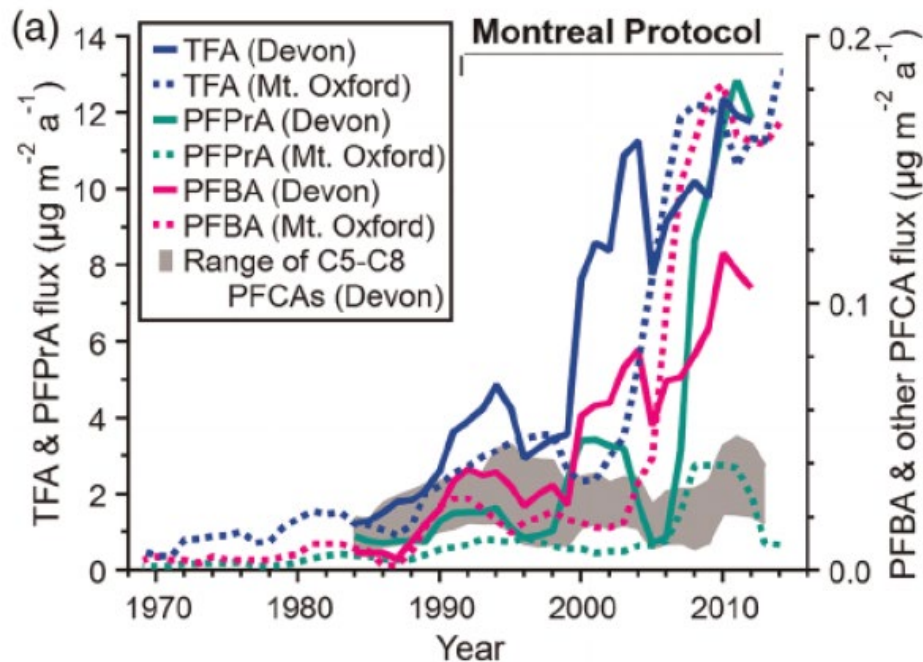
TFA är alltså en sönderdelningsprodukt av vissa syntetiska köldmedier, HFC såväl som HFO. Men det kan även finnas andra risker än bildande av TFA förknippade med köldmedier. Tabell 2 visar mellanprodukter och slutprodukter vid sönderdelning av fem olika HFOer i atmosfären. Enligt denna källa är det bara HFO1234yf och HFO1216 som ger upphov till TFA men samtliga ger HF, vätefluorid, vid sönderdelning, och HFO1233 ger även saltsyra, HCl. Sannolikt är dessa ämnen ofarliga i de koncentrationer som kan uppstå vid sönderdelning i atmosfären, men framförallt HF har angetts som en fara i samband med bilbränder.

Tabell 2: Mellan-produkter och slutprodukter vid sönderdelning av HFO-köldmedier i naturen [8].

HFO substance	Intermediate products	Final products
HFO-1234yf	CF <sub>3</sub> C(O)F (trifluoroacetyl fluoride, TFF), HCHO (formaldehyde)	CF <sub>3</sub> C(O)OH (trifluoroacetic acid, TFA), CO <sub>2</sub> (carbon dioxide), HF (hydrofluoric acid)
HFO-1234ze(E)	CF <sub>3</sub> C(O)H (trifluoroacetaldehyde), HC(O)F (formyl fluoride)	CO <sub>2</sub> , HC(O)OH (formic acid), HF
HFO-1216	CF <sub>3</sub> C(O)F, COF <sub>2</sub> (carbonyl fluoride)	CF <sub>3</sub> C(O)OH, CO <sub>2</sub> , HF
HFO-1233zd(E)	CF <sub>3</sub> C(O)F, HC(O)Cl, HCl (hydrochloric acid), CF <sub>3</sub> CH=CHOH	CO <sub>2</sub> , HF, HCl
HFO-1233zd(Z)	CF <sub>3</sub> C(O)F, HC(O)Cl, HCl, CF <sub>3</sub> CH=CHOH	CO <sub>2</sub> , HF, HCl

Source: Wallington et al (2014): Atmospheric chemistry of short-chain haloolefins: Photochemical ozone creation potentials (POCPs), global warming potentials (GWPs), and ozone depletion products (ODPs). Chemosphere, 129, pp 135-141

En intressant rapport om vad som bildas när HFO1234yf brinner har presenterats av Totalförsvarets forskningsinstitut, FOI [14]. Där visas att karbonyldifluorid, vätefluorid och kolmonoxid, alla mycket giftiga gaser, bildas vid förbränningen!



Figur 1 Koncentrationer av TFA och andra sönderdelningsprodukter från HFC [11]

Det finns också möjlighet att andra ämnen än TFA bildas vid sönderdelning av syntetiska köldmedier i den naturliga miljön. En kanadensisk forskargrupp har tagit prover från en glaciär och kunnat visa hur halterna av flera fluorsubstituerade kolväten ökat i nederbörden de senaste 20 åren, Fig 1. De drar slutsatsen att dessa ämnen, kortkedjiga perfluoro-karboxylsyror, är resultat av sönderdelning av de köldmedier som ersatt CFC-medierna och antyder att det kan finnas okända risker [11] [12].

En annan rapport [13] hävdar att det finns risk att TFA omvandlas till R23, med ett GWP på 14800! Om detta stämmer kan övergången till HFO1234yf, som omvandlas till TFA i atmosfären, resultera i bildandet av en gas med betydligt högre GWP än HFC134a, som HFO1234yf ersätter! Vi kommer att följa upp om detta resultat kan konfirmeras av andra forskare och vilka konsekvenser detta i så fall kommer att få.

Som vi skrivit tidigare: Det finns alltid risk att syntetiska medier ger oväntade miljöeffekter. Om möjligt bör vi använda naturliga medier och om det inte är möjligt är det viktigt att se till att systemen är täta och att vi sköter återtagningen av köldmedium vid service och skrotning!

Följ gärna våra publikationer och få vårt digitala nyhetsbrev. Anmäl dig genom att följa länken [www.energy.kth.se/ett\\_news](http://www.energy.kth.se/ett_news).

## Referenser

- [1] S. Lopez and J. Salazar, "Trifluoroacetic acid: Uses and recent applications in organic synthesis," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 156, pp. 73-100, 2013.
- [2] J. J. Katz, "Anhydrous trifluoroacetic acid as a solvent for proteins," *Nature*, vol. 174, no. 509, 1954.
- [3] WMO, "Scientific assessment of ozone depletion," 2010.  
<http://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/2010/>
- [4] J. C. Boutonnet, "Environmental risk assessment of trifluoroacetic acid," *Human and ecological risk assessment: an international journal*, vol. 5, no. 1, pp. 59-124, 1999.
- [5] F. Dalang, "HFO-1234yf in the environment," 2010.  
[http://www.noe21.org/site/images/stories/Noe21/pdf/HFO\\_1234yf\\_ang.pdf](http://www.noe21.org/site/images/stories/Noe21/pdf/HFO_1234yf_ang.pdf)
- [6] EPA, "Protection of stratospheric ozone: new substitute in the motor vehicle air conditioning sector under the Significant New Alternatives Policy (SNAP) program," 2011.
- [7] D. Lueken, "Ozone and TFA impacts in North America from degradation of 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf), a potential greenhouse gas replacement," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp. 343-348, 2010.
- [8] Norwegian Environment Agency, Study on environmental and health effects of HFO refrigerants (Publication number: M-917|2017), dec 2017.
- [9] UNEP, Sources, Fates, Toxicity, and Risks of Trifluoroacetic Acid and its Salts: Relevance to Substances Regulated under the Montreal and Kyoto Protocols, Report No 2016-01, Feb 2016.
- [10] UNEP, Environmental Effects and Interactions of Stratospheric Ozone Depletion, UV Radiation, and Climate Change, 2018 Assessment Report, ISBN: 978-9966-076-47-2,  
<https://ozone.unep.org/science/assessment/eeap>
- [11] Ice Core Record of Persistent Short Chain Fluorinated Alkyl Acids: Evidence of the Impact From Global Environmental Regulations, *Geophysical Research Letters*, 10.1029/2020GL087535
- [12] CFC replacements are a source of persistent organic pollution in the Arctic, *EurekaAlert!*,  
[https://www.eurekaalert.org/pub\\_releases/2020-05/uoa-cra051420.php](https://www.eurekaalert.org/pub_releases/2020-05/uoa-cra051420.php)
- [13] Time to Replace the Replacements Again? Are Hydrofluorocarbons Decomposition Products of Their Replacements? <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2019AGUFM.A42F..08C/abstract>
- [14] Totalförsvarets forskningsinstitut: Identification and brief toxicological assessment of combustion products of the refrigerant HFO-1234yf, FOI-R--4285--SE